I. Langevin equation and its generalization

Gerald Kneller
Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS Orléans
Université d'Orléans
Synchrotron Soleil, St Aubin

Langevin equation

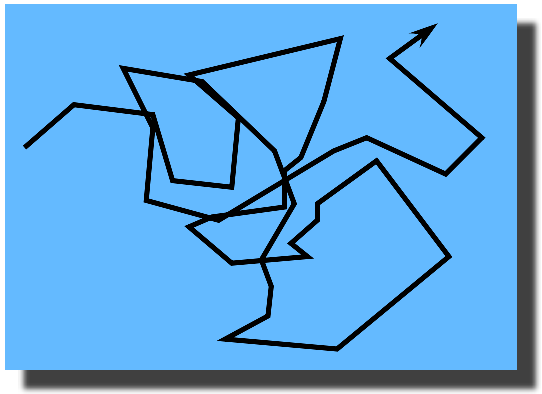
friction force

$$\boxed{M\dot{v} = -\alpha v + F_s(t)}$$

Equation of motion of a mesoscopic particle immersed in a solvent

random force

$$\alpha = 6\pi\eta a$$



$$\begin{aligned} \langle F_s \rangle_\tau &= 0 \\ \langle F_s(t) F_s(0) \rangle_\tau &= 2 k_B T \alpha \delta(t). \end{aligned}$$

Langevin equation - the historic article...

P. Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *C. Rendus Acad. Sci. Paris*, 146:530–533, 1908.

motrice de la pile du circuit récepteur peut être diminuée jusqu'à la force électromotrice d'un élément Leclanché et même d'un élément Daniell.

Ces différents effets ont été constatés avec des électrolytiques dont la pointe positive avait $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{20}$ de millimètre de diamètre.

J'ajoute une observation que j'ai faite il y a longtemps déjà. L'intensité du son au téléphone, pour une transmission donnée, est très notablement accrue, indépendamment de toute élévation de température ou de toute agitation, quand on introduit dans le circuit récepteur deux électrolytiques en série au lieu d'un seul. On augmente en même temps le voltage de la pile du circuit.

PHYSIQUE. — *Sur la théorie du mouvement brownien.* Note de M. **P. Langevin**, présentée par M. Mascart.

I. Le très grand intérêt théorique présenté par les phénomènes de mouvement brownien a été signalé par M. Gouy (¹) : on doit à ce physicien d'avoir formulé nettement l'hypothèse qui voit dans ce mouvement continuel des particules en suspension dans un fluide un écho de l'agitation thermique moléculaire, et de l'avoir justifiée expérimentalement, au moins de manière qualitative, en montrant la parfaite permanence du mouvement brownien et son indifférence aux actions extérieures lorsque celles-ci ne modifient pas la température du milieu.

Une vérification quantitative de la théorie a été rendue possible par M. Einstein (²), qui a donné récemment une formule permettant de prévoir quel est, au bout d'un temps donné τ, le carré moyen $\overline{\Delta_x^2}$ du déplacement Δ_x d'une particule sphérique dans une direction donnée x par suite du mouvement brownien dans un liquide, en fonction du rayon a de la particule, de la viscosité μ du liquide et de la température absolue T. Cette formule est

$$\overline{\Delta_x^2} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{N}} \frac{1}{3\pi\mu a}\tau, \tag{1}$$

où R est la constante des gaz parfaits relative à une molécule-gramme et N

(¹) Gouy, *Journ. de Phys.*, 2ᵉ série, t. VII, 1888, p. 561; *Comptes rendus*, t. CIX, 1889, p. 102.

(²) A. Einstein, *Ann. d. Physik*, 4ᵉ série, t. XVII, 1905, p. 549; *Ann. d. Physik*, 4ᵉ série, t. XIX, 1906, p. 371.

le nombre de molécules dans une molécule-gramme, nombre bien connu aujourd'hui et voisin de 8×10^{23}.

M. Smoluchowski (¹) a tenté d'aborder le même problème par une méthode plus directe que celles employées par M. Einstein dans les deux démonstrations qu'il a données successivement de sa formule, et a obtenu pour $\overline{\Delta_x^2}$ une expression de même forme que (1), mais qui en diffère par le coefficient $\frac{64}{27}$.

II. J'ai pu constater tout d'abord qu'une application correcte de la méthode de M. Smoluchowski conduit à retrouver la formule de M. Einstein *exactement* et, de plus, qu'il est facile de donner, par une méthode toute différente, une démonstration infiniment plus simple.

Le point de départ est toujours le même : le théorème d'équipartition de l'énergie cinétique entre les divers degrés de liberté d'un système en équilibre thermique exige qu'une particule en suspension dans un fluide quelconque possède, dans la direction x, une énergie cinétique moyenne $\frac{\mathrm{RT}}{2\mathrm{N}}$ égale à celle d'une molécule gazeuse de nature quelconque, dans une direction donnée, à la même température. Si $\xi = \frac{dx}{dt}$ est la vitesse à un instant donné de la particule dans la direction considérée, on a donc pour la moyenne étendue à un grand nombre de particules identiques de masse m

$$m\overline{\xi^2} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{N}}. \tag{2}$$

Une particule comme celle que nous considérons, grande par rapport à la distance moyenne des molécules du liquide, et se mouvant par rapport à celui-ci avec la vitesse ξ subit une résistance visqueuse égale à $-6\pi\mu a\xi$ d'après la formule de Stokes. En réalité, cette valeur n'est qu'une moyenne, et en raison de l'irrégularité des chocs des molécules environnantes, l'action du fluide sur la particule oscille autour de la valeur précédente, de sorte que l'équation du mouvement est, dans la direction x,

$$\boxed{m\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\mu a\frac{dx}{dt} + \mathrm{X}.} \tag{3}$$

Sur la force complémentaire X nous savons qu'elle est indifféremment positive et négative, et sa grandeur est telle qu'elle maintient l'agitation de la particule que, sans elle, la résistance visqueuse finirait par arrêter.

L'équation (3), multipliée par x, peut s'écrire

$$\frac{m}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - m\xi^2 = -3\pi\mu a\frac{dx^2}{dt} + \mathrm{X}x. \tag{4}$$

(¹) M. von Smoluchowski, *Ann. d. Physik*, 4ᵉ série, t. XXI, 1906, p. 756.

Einstein thought that there was a “possible relation” between his probabilistic description of diffusion and Brownian motion which is decribed by Langevin’s stochastic equation of motion

A. Einstein. *Ann. Phys.*, 322(8), 1905.

5. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen; von A. Einstein.*

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung" identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

• • •

Seien nun in einer Flüssigkeit im ganzen n suspendierte Teilchen vorhanden. In einem Zeitintervall τ werden sich die X-Koordinaten der einzelnen Teilchen um Δ vergrößern, wobei Δ für jedes Teilchen einen anderen (positiven oder negativen) Wert hat. Es wird für Δ ein gewisses Häufigkeitsgesetz gelten; die Anzahl dn der Teilchen, welche in dem Zeitintervall τ eine Verschiebung erfahren, welche zwischen Δ und $\Delta + d\Delta$ liegt, wird durch eine Gleichung von der Form

$$dn = n\varphi(\Delta)\,d\Delta$$

ausdrückbar sein, wobei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\,d\Delta = 1$$

und φ nur für sehr kleine Werte von Δ von Null verschieden ist und die Bedingung

$$\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$$

erfüllt.

• • •

Es sei $\nu = f(x,t)$ die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, wir berechnen die Verteilung der Teilchen zur Zeit $t+\tau$ aus deren Verteilung zur Zeit t. Aus der Definition der Funktion $\varphi(\Delta)$ ergibt sich leicht die Anzahl der Teilchen, welche sich zur Zeit $t+\tau$ zwischen zwei zur X-Achse senkrechten Ebenen mit den Abszissen x und $x+dx$ befinden. Man erhält:

$$f(x,t+\tau)\,dx = dx \cdot \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x+\Delta)\,\varphi(\Delta)\,d\Delta\,.$$

Nun können wir aber, da τ sehr klein ist, setzen:

$$f(x,t+\tau) = f(x,t) + \tau\frac{\partial f}{\partial t}\,.$$

Ferner entwickeln wir $f(x+\Delta,t)$ nach Potenzen von Δ:

$$f(x+\Delta,t) = f(x,t) + \Delta\frac{\partial f(x,t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!}\frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2}\ldots \text{ in inf.}$$

• • •

und indem wir

$$\frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\Delta^2}{2}\varphi(\Delta)\,d\Delta = D$$

setzen und nur das erste und dritte Glied der rechten Seite berücksichtigen:

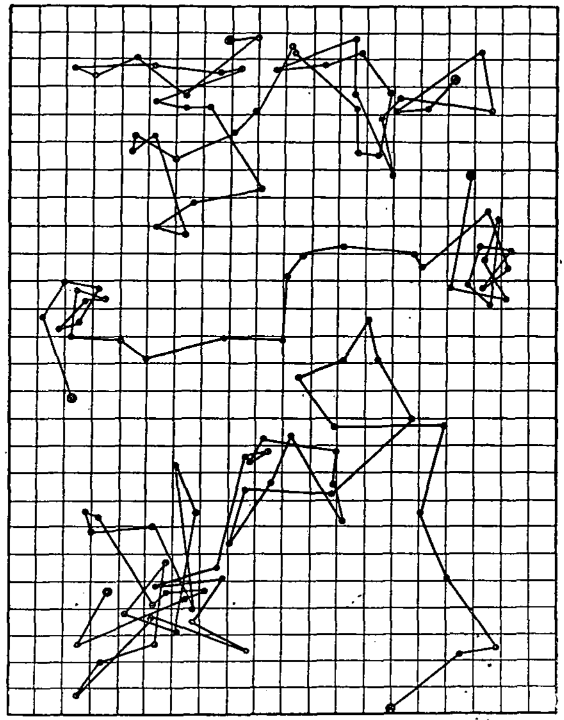
$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\,.} \tag{1}$$

Dies ist die bekannte Differentialgleichung der Diffusion, und man erkennt, daß D der Diffusionskoeffizient ist.

Perrin saw the relation....

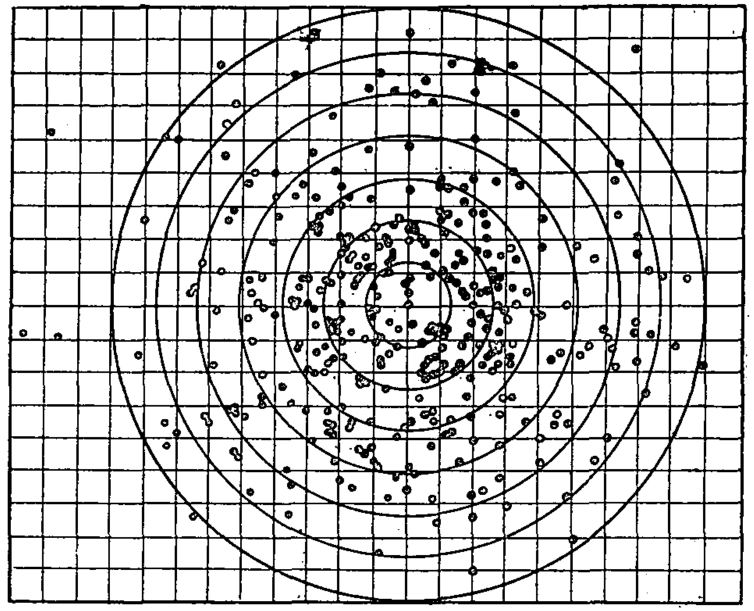
MOUVEMENT BROWNIEN ET RÉALITÉ MOLÉCULAIRE;

PAR M. JEAN PERRIN.



$$\xi^2 = \tau \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi a \zeta}$$

Fig. 7.



Ici encore le contrôle de la loi de répartition peut être quantitatif. Si, en effet, on admet la loi de probabilité donnée pour une composante x, il est facile de voir que la probabilité pour qu'un déplacement horizontal ait une longueur comprise entre r et $r + dr$ est donnée par l'expression

$$\frac{1}{2\pi\xi^2} e^{-\frac{r^2}{2\xi^2}} 2\pi r \, dr,$$

Annales de Chimie et de Physique, vol. 18, p. 5 (1909)

Correlation functions

$$\begin{aligned}
\langle A(t_0)\rangle_\tau &= \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt\, A(t+t_0), \\
\langle A(t_1)B(t_0)\rangle_\tau &= \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_{-\tau/2}^{\tau/2} dt\, A(t+t_1)B(t+t_0)
\end{aligned}$$

At equilibrium

$$\langle A(t_0)\rangle = \langle A\rangle$$

$$\langle A(t_1)B(t_0)\rangle = \langle A(t_1-t_0)B(0)\rangle$$

Exponential relaxation

$$\boxed{\dot{v} + \gamma v = f_s(t)}$$

Normalized Langevin equation

$$\gamma = \alpha/M.$$
$$f_s(t) = F_s(t)/M$$

Velocity autocorrelation function (VACF)

$$\begin{aligned} c_{vv}(t) &:= \langle v(t)v(0)\rangle_\tau, \\ \psi(t) &:= \frac{\langle v(t)v(0)\rangle_\tau}{\langle v^2\rangle_\tau}. \end{aligned}$$

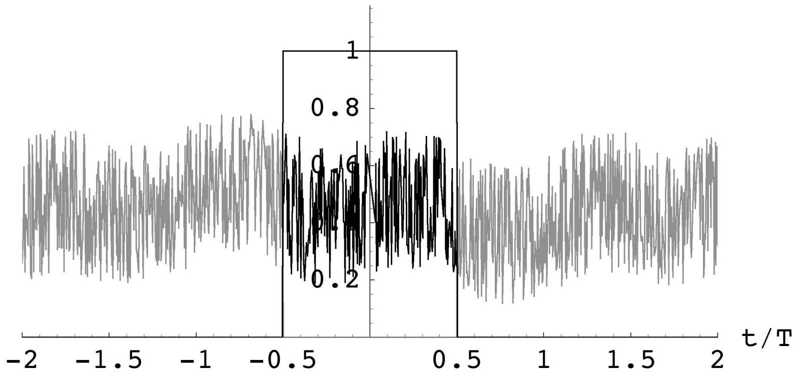
Separation of time scales between the fluctuating force and the velocity of the particle

$$\langle v(0) f_s(t)\rangle_\tau = 0$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\psi(t) = \exp(-\gamma t)}$$

Wiener-Khintchine theorem

$$W_\tau(t) = \Theta\left(t + \frac{\tau}{2}\right) - \Theta\left(t - \frac{\tau}{2}\right)$$



Finite sample of signal

$$v_\tau(t) = W_\tau(t) v(t)$$

$$\tilde{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, f(t) \exp(-i\omega t)$$

$$(f \circ g)(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau\, f(t+\tau) g^*(\tau) \longleftrightarrow \mathcal{F}\{(f \circ g)(t), t, \omega\} = \tilde{f}(\omega)\tilde{g}^*(\omega)$$

$$c_{vv}(t) = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} (v_\tau \circ v_\tau)(t) \Rightarrow \boxed{\tilde{c}_{vv}(\omega) = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} |\tilde{v}_\tau(\omega)|^2}$$

Fluctuation and dissipation (I)

$$W_\tau(t)\Big(\dot{v}(t)+\gamma v(t)\Big) = W_\tau(t) f_s(t)$$

$$c_{f_s f_s}(t) := \langle f_s(0) f_s(t)\rangle_\tau = 2k_B T\gamma\delta(t)$$

$$\dot{v}_\tau - v\dot{W}_\tau(t) + \gamma v_\tau = \underbrace{W_\tau(t) f_s(t)}_{f_{s,\tau}(t)}$$

Equation of motion for $v_\tau(t) = W_\tau(t) v(t)$

$$\dot{W}_\tau(t) = \delta(t+\tau/2) - \delta(t-\tau/2)$$

$$\tilde{v}_\tau(\omega) = \frac{\tilde{f}_{s,\tau}(\omega)}{i\omega+\gamma} + \frac{1}{i\omega+\gamma}\Big\{v(-\tau/2)\exp(i\omega\tau/2) - v(\tau/2)\exp(-i\omega\tau/2)\Big\}$$

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\left|\tilde{v}_\tau(\omega)\right|^2 = \frac{\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\left|\tilde{f}_{s,\tau}(\omega)\right|^2}{\gamma^2+\omega^2} \quad \Longleftrightarrow \quad \boxed{\tilde{c}_{vv}(\omega) = \frac{\tilde{c}_{f_s f_s}(\omega)}{\gamma^2+\omega^2}}$$

$$\boxed{\tilde{c}_{vv}(\omega) = \frac{\tilde{c}_{f_s f_s}(\omega)}{\gamma^2 + \omega^2}} \Rightarrow \tilde{c}_{vv}(0) = \frac{\tilde{c}_{f_s f_s}(0)}{\gamma^2}$$

$$\boxed{c_{vv}(t) = \frac{k_B T}{M} \exp(-\gamma t)} \Rightarrow \tilde{c}_{vv}(0) = \int_{-\infty}^{+\infty} c_{vv}(|t|) = \frac{2 k_B T}{M\gamma}$$

$$\Rightarrow \tilde{c}_{f_s f_s}(0) = \frac{2 k_B T \gamma}{M} \checkmark$$

Relation between fluctuation ($\tilde{c}_{f_s f_s}(0)$) and dissipation (γ)

Fluctuation and dissipation (II)

$$v(t) = v(0)\exp(-\gamma t) + \int_0^t d\tau\ \exp(-\gamma[t-\tau])f_s(\tau)$$

$$E_{kin} = Mv^2/2$$

$$E_{kin}(t) = \frac{1}{2}Mv(0)^2\exp(-2\gamma t) + Mv(0)\exp(-\gamma t)\int_0^t d\tau\ \exp(-\gamma[t-\tau])f_s(\tau)$$
$$+\frac{M}{2}\int_0^t d\tau\int_0^t d\tau'\ \exp(-\gamma[2t-\tau-\tau'])f_s(\tau)f_s(\tau')$$

For each initial velocity and each realization of the random force one obtains a different profile for the kinetic energy.

Average over the realizations of the random force

$$\langle E_{kin}(t)\rangle = \frac{1}{2}Mv(0)^2\exp(-2\gamma t) + Mv(0)\exp(-\gamma t)\int_0^t d\tau\, \exp(-\gamma[t-\tau])\langle f_s(\tau)\rangle$$
$$+\frac{M}{2}\int_0^t d\tau \int_0^t d\tau'\, \exp(-\gamma[2t-\tau-\tau'])\langle f_s(\tau)f_s(\tau')\rangle.$$

$$\langle f_s(\tau)\rangle = \langle f_s(\tau)\rangle_\tau = 0$$

$$\langle f_s(\tau)f_s(\tau')\rangle = 2k_BT\gamma/M\delta(\tau-\tau')$$

$$\boxed{\langle E_{kin}(t)\rangle = \frac{1}{2}Mv(0)^2\exp(-2\gamma t) + \frac{k_BT}{2}\left(1-\exp[-2\gamma t]\right)}$$

$$\boxed{\lim_{t\to\infty} E_{kin}(t) = \frac{k_BT}{2}}$$

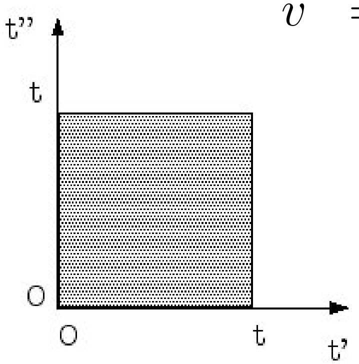
Mean square displacement (MSD)

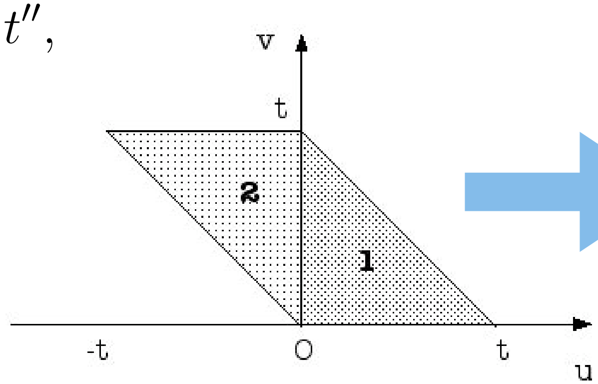
$$\boxed{W(t) := \langle (x(t) - x(0))^2 \rangle_\tau}$$

$$x(t) - x(0) = \int_0^t dt'\, v(t') \quad \Rightarrow \quad W(t) = \int_0^t dt' \int_0^t dt''\, \langle v(t')v(t'')\rangle_\tau$$

$$\text{Stationarity of } v(t) \quad \Rightarrow \quad W(t) = \int_0^t dt' \int_0^t dt''\, c_{vv}(t' - t'')$$

$$\begin{aligned} u &= t' - t'', \\ v &= t'', \end{aligned}$$





$$\Rightarrow \quad \boxed{W(t) = 2\int_0^t du\, (t - u) c_{vv}(u)}$$

Laplace transform

$$\hat{f}(s) = \int_0^\infty dt\, \exp(-st) f(t)$$

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \oint_C ds\, \hat{f}(s) \exp(-st).$$

Application :

$$W(t) = \frac{2k_BT}{M} \int_0^t du\,(t-u)\psi(u) \Longleftrightarrow \hat{W}(s) = \frac{2k_BT}{M}\frac{\hat{\psi}(s)}{s^2}$$

$$\hat{\psi}(s) = \frac{1}{s+\gamma}$$

$$\Rightarrow^{*} \quad \boxed{W(t) = \frac{2k_BT}{M}\left\{\frac{\exp(-\gamma t) - 1 + \gamma t}{\gamma^2}\right\}}$$

---

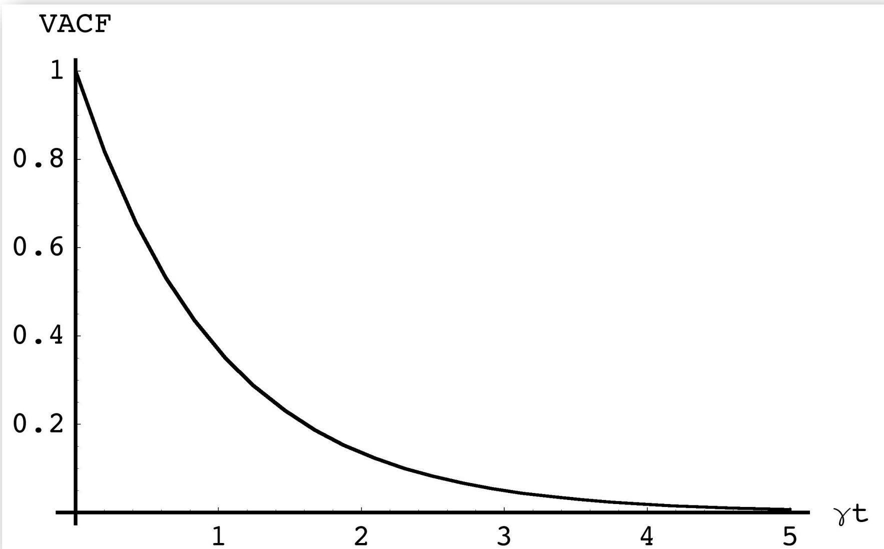
* $$W(t) = \frac{k_BT}{M}\left\{\lim_{s\to 0}\frac{d}{ds}\frac{\exp(st)}{s+\gamma} + \lim_{s\to-\gamma}\frac{\exp(st)}{s^2}\right\}$$

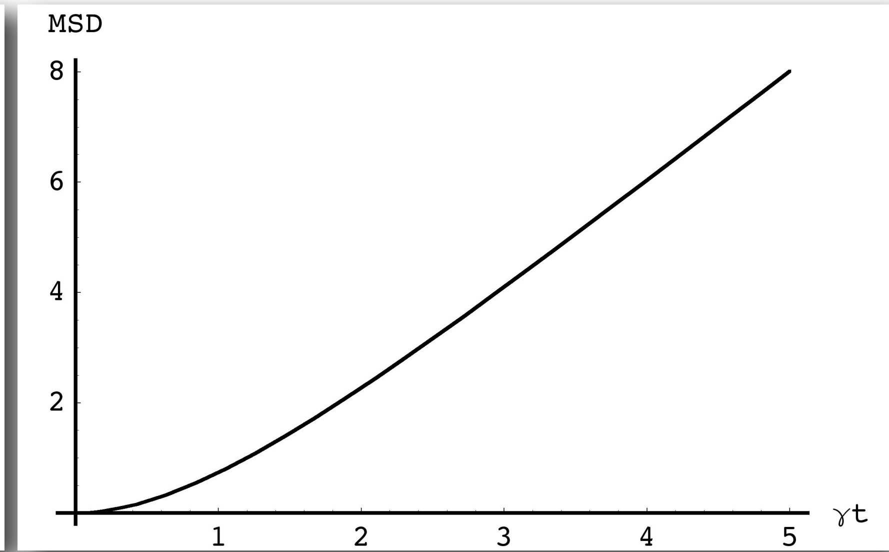
Residue theorem

Diffusion

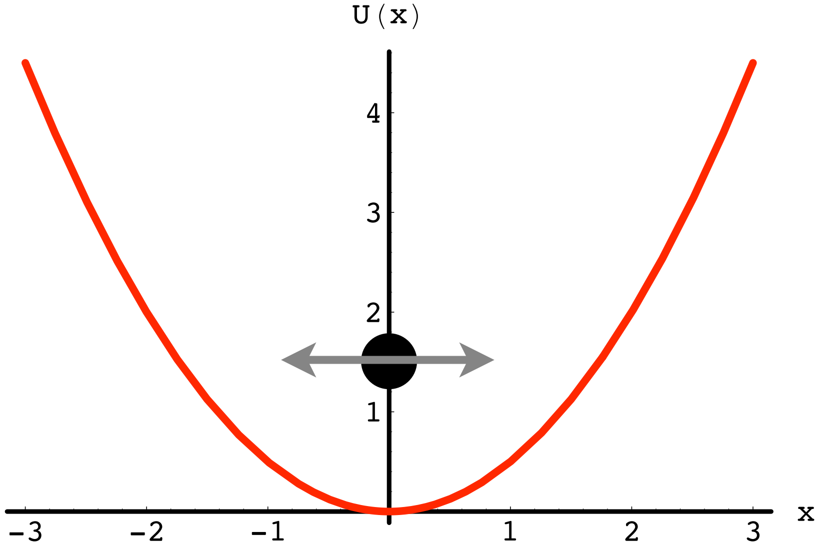
$t \gg \gamma^{-1}$ $\quad$ $\boxed{W(t) \approx 2Dt}$ $\quad$ $\boxed{D = \frac{k_B T}{M\gamma} = \frac{k_B T}{\alpha}}$ Diffusion constant

$t \ll \gamma^{-1}$ $\quad$ $\boxed{W(t) \approx \langle v^2 \rangle_\tau t^2 = \frac{k_B T}{M} t^2}$





Langevin oscillator



$$M\dot{v} = -Kx - \alpha v + F_s(t)$$

Harmonic force

$$\begin{aligned} \langle F_s \rangle_\tau &= 0 \\ \langle F_s(t) F_s(0) \rangle_\tau &= 2 k_B T \alpha \delta(t). \end{aligned}$$

$$\boxed{\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = f_s(t)}$$

$$\omega_0^2 = K/M$$

$$\gamma = \alpha/M$$

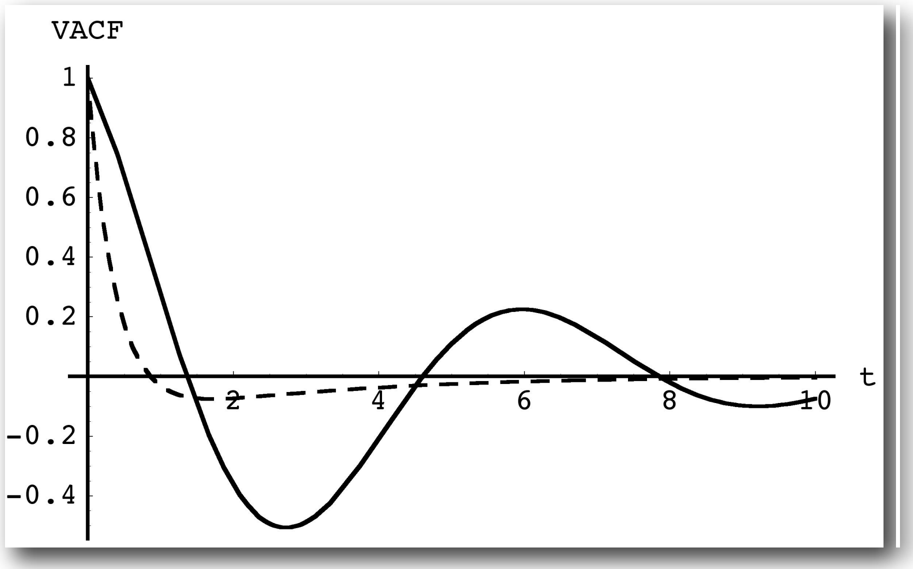
$$f_s(t) = F_s(t)/M$$

VACF

$$\dot{v} + \gamma v + \omega_0^2 \int_0^t d\tau v(\tau) = f_s(t)$$

$$\langle v(0) f_s(t) \rangle_\tau = 0$$

$$\dot{c}_{vv} + \gamma c_{vv} + \omega_0^2 \int_0^t d\tau c_{vv}(\tau) = 0$$



$$\hat{c}_{vv}(s) = \frac{k_B T}{M} \frac{s}{(s - s_1)(s - s_2)}$$

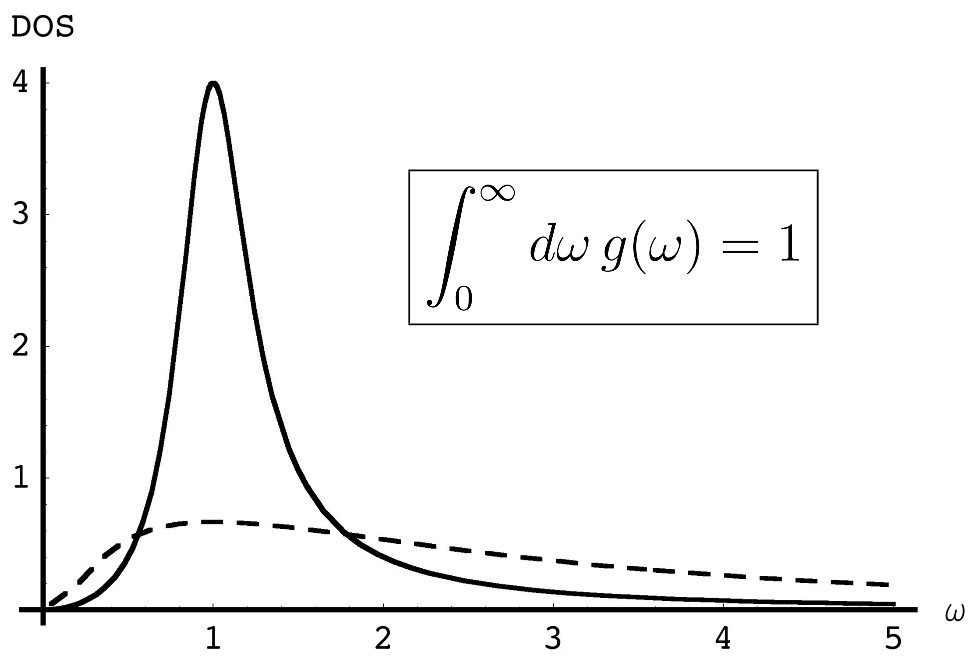
$$s_{1,2} = -\frac{\gamma}{2} \pm i\tilde{\omega}_0$$

$$\tilde{\omega}_0 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}$$

$$\boxed{c_{vv}(t) = \frac{k_B T}{M} \exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right) \left\{ \cos(\tilde{\omega}_0 t) - \frac{\gamma}{2\tilde{\omega}_0} \sin(\tilde{\omega}_0 t) \right\}}$$

Density of states (DOS)

$$g(\omega) \equiv \frac{2}{\pi}\int_0^\infty dt\ \cos(\omega t)\psi(t)$$



$$\int_0^\infty d\omega\, g(\omega) = 1$$

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi}\frac{\gamma\omega^2}{\left\{(\omega-\tilde{\omega}_0)^2+\frac{\gamma^2}{4}\right\}\left\{(\omega+\tilde{\omega}_0)^2+\frac{\gamma^2}{4}\right\}}, \qquad 2\omega_0 > \gamma$$

underdamped

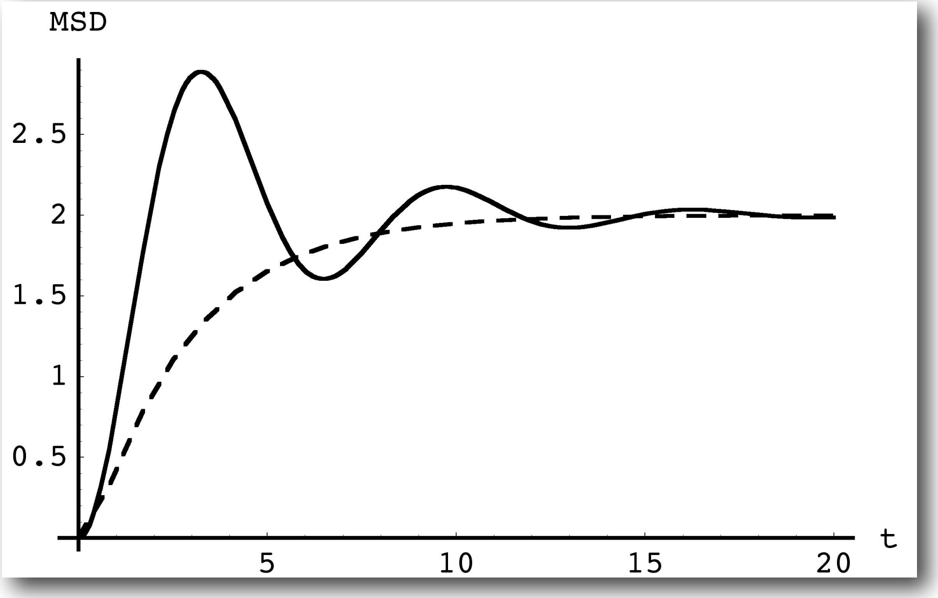
$$g(\omega) = \frac{2}{\pi}\frac{\gamma\omega^2}{\{\omega^2+(\frac{\gamma}{2}-\tilde{\omega}_0)^2\}\{\omega^2+(\frac{\gamma}{2}+\tilde{\omega}_0)^2\}}, \qquad 2\omega_0 < \gamma$$

overdamped

Mean square displacement

$$W(t) = \frac{2k_BT}{M}\int_0^t du\,(t-u)\psi(u)$$

$$\hat{W}(s) = \frac{2k_BT}{M}\frac{1}{s(s-s_1)(s-s_2)}$$



$$\boxed{W(t) = \frac{2k_BT}{M\omega_0^2}\left[1-\exp\left(-\frac{\gamma t}{2}\right)\left\{\cos(\tilde{\omega}_0 t) + \frac{\gamma}{2\tilde{\omega}_0}\sin(\tilde{\omega}_0 t)\right\}\right]}$$

$$\begin{aligned} W(t) = \langle [x(t)-x(0)]^2\rangle_\tau &= \langle x^2(t) + x^2(0) - 2x(t)x(0)\rangle_\tau \\ &= 2\langle x^2\rangle_\tau - 2\langle x(t)x(0)\rangle_\tau \end{aligned}$$

$$\lim_{t\to\infty} W(t) = 2\langle x^2\rangle_\tau$$

$$\boxed{\langle x^2\rangle_\tau = \frac{k_BT}{M\omega_0^2}}$$

General properties of the MSD

$$\boxed{W(t) = \frac{2k_BT}{M}\int_0^t du\,(t-u)\psi(u)} \Longleftrightarrow W(t) = \frac{1}{2\pi i}\oint_C ds\,\exp(st)\frac{2k_BT}{M}\frac{\hat{\psi}(s)}{s^2}$$

$$W(t) = \frac{2k_BT}{M}\lim_{s\to 0}\frac{d}{ds}\left\{\exp(st)\hat{\psi}(s)\right\} + \text{ decaying terms}$$

$$W(t) \approx \frac{2k_BT}{M}\hat{\psi}(0)\,t.$$

if $\hat{\psi}(0) \neq 0$:

$$\lim_{t\to\infty} W(t) = \frac{2k_BT}{M}\hat{\psi}(0)t = 2Dt$$

$$D = \int_0^\infty dt\, c_{vv}(t)$$

"Kubo relation"

Relation between MSD and DOS

$$\boxed{W(t) = \frac{2k_BT}{M}\int_0^t du\,(t-u)\psi(u)}$$

$$\psi(u) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\omega\,\cos(\omega u)\,g(\omega)$$

$$W(t) = \frac{2k_BT}{M}\frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\omega\,\tilde{\psi}(\omega)\int_0^t du\,(t-u)\cos(\omega u)$$

$$\int_0^t du\,(t-u)\cos(\omega u) = \frac{1-\cos(\omega t)}{\omega^2}$$

$$\boxed{W(t) = \frac{k_BT}{M}\int_0^\infty d\omega\,\left\{\frac{1-\cos(\omega t)}{\omega^2}\right\}g(\omega)}$$

Large amplitude motions contribute the most to W(t).

$$\boxed{W(t) \approx \langle v^2\rangle_\tau t^2 = \frac{k_BT}{M}t^2}$$

short time approximation

Generalized Langevin equation

Derive an <u>exact</u> equation of Langevin type

$$\boxed{\dot{v}(t) + \Omega v(t) + \int_0^t d\tau\, \kappa(t-\tau) v(\tau) = f^+(t)}$$

where $\langle v(0) f^+(t) \rangle = 0$

Derive an equation of motion for the correlation function

$$\boxed{\dot{c}_{vv}(t) + \Omega c_{vv}(t) + \int_0^t d\tau\, \kappa(t-\tau) c_{vv}(\tau) = 0}$$

[1] R. Zwanzig. *Nonequilibrium statistical mechanics*. Oxford University Press, 2001.

[2] R. Zwanzig. *Statistical mechanics of irreversibility*, pages 106–141. Lectures in Theoretical Physics. Wiley-Interscience, New York, 1961.

Definitions

$$\mathcal{L} = \sum_i \left\{ \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \right\}$$

Liouville operator

$$a \equiv a(p,q) \Rightarrow a(t) = \exp\{t\mathcal{L}\} a(0)$$

Dynamical variable

$$(a,b) = Z^{-1} \int\int d^n p d^n q \exp(-\beta H(p,q)) a^*(p,q) b(p,q)$$

Scalar product

$$\langle a(t_1) b(t_2) \rangle := (a(t_1), b(t_2))$$

Correlation function

$$\boxed{\mathcal{P}_a b = \frac{(a,b)}{(a,a)} a} \qquad \mathcal{P}_a^2 = \mathcal{P}_a$$

Projector

$$\mathcal{Q}_a = 1 - \mathcal{P}_a \qquad \mathcal{Q}_a^2 = \mathcal{Q}_a \qquad \mathcal{P}_a + \mathcal{Q}_a = 1$$

$$\mathcal{L} = \mathcal{P}_v\mathcal{L} + \mathcal{Q}_v\mathcal{L}$$

$$\exp(t\mathcal{L}) = \exp(tQ_v\mathcal{L}) + \int_0^t d\tau\ \exp((t-\tau)\mathcal{L})\mathcal{P}_v\mathcal{L}\exp(\tau Q_v\mathcal{L})$$

apply to $\mathcal{QL}v$

$$(\mathrm{I}) = \exp(t\mathcal{L})\mathcal{QL}v = \exp(t\mathcal{L})\mathcal{L}v - \exp(t\mathcal{L})\mathcal{PL}v$$
$$= \exp(t\mathcal{L})\mathcal{L}v - \exp(t\mathcal{L})\frac{(v,\mathcal{L}v)}{(v,v)}v = \dot{v} + \frac{(\mathcal{L}v,v)}{(v,v)}v(t)$$

$$(\mathrm{II}) = \underbrace{\exp(t\mathcal{QL})\mathcal{QL}v}_{f^+(t)} + \int_0^t d\tau\ \exp((t-\tau)\mathcal{L})\mathcal{PL}\underbrace{\exp(\tau\mathcal{QL})\mathcal{QL}v}_{f^+(\tau)}$$
$$= f^+(t) + \int_0^t d\tau\ \exp((t-\tau)\mathcal{L})\frac{(v,\mathcal{L}f^+(\tau))}{(v,v)}v$$
$$= f^+(t) + \int_0^t d\tau\ \frac{(v,\mathcal{L}f^+(\tau))}{(v,v)}v(t-\tau) = f^+(t) - \int_0^t d\tau\ \frac{(\mathcal{L}v,f^+(\tau))}{(v,v)}v(t-\tau)$$

$$\dot{v}(t) + \Omega v(t) + \int_0^t d\tau\,\kappa(\tau)v(t-\tau) = f^+(t)$$

$$\boxed{\Omega = \frac{(\dot{v},v)}{(v,v)}} \qquad \boxed{\kappa(t) = \theta(t)\frac{(\dot{v},f^+(t))}{(v,v)}} \qquad \boxed{\kappa(0) = \frac{(\dot{v},\dot{v})}{(v,v)}}$$

“Conventional language”

$$\boxed{\dot{v}(t) + \Omega v(t) + \int_0^t d\tau\, \kappa(t-\tau) v(\tau) = f^+(t)}$$

$$\Omega = \frac{\langle \dot{v} v \rangle}{\langle v^2 \rangle} = \dot{\psi}(0)$$

$$\kappa(t) = \frac{\langle \dot{v}(0) f^+(t) \rangle}{\langle v^2 \rangle} = \frac{\langle f(0) f^+(t) \rangle}{\langle v^2 \rangle}$$

Memory function

$$f^+(t) = \exp(t\mathcal{QL})\mathcal{QL}v$$

$$\langle v(0) f^+(t) \rangle = 0$$

$$\boxed{\dot{c}_{vv}(t) + \Omega c_{vv}(t) + \int_0^t d\tau\, \kappa(t-\tau) c_{vv}(\tau) = 0}$$

Remarks

- The generalized Langevin equation is exact.
- For a Hamiltonian system Ω=0.
- L'ELG can be derived for any dynamical variable.
- L'ELG can be derived for any time evolution operator.

Diffusion, friction

$$\boxed{\dot{c}_{vv}(t) + \Omega c_{vv}(t) + \int_0^t d\tau\, \kappa(t-\tau) c_{vv}(\tau) = 0}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{\hat{c}_{vv}(s) = \frac{c_{vv}(0)}{s + \Omega + \hat{\kappa}(s)}}$$

$$D = \int_0^\infty dt\, c_{vv}(t) = \hat{c}_{vv}(0)$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{D = \frac{\langle v^2 \rangle}{\gamma}} \qquad \boxed{\gamma = \Omega + \int_0^\infty dt\, \kappa(t)}$$

diffusion — friction

Two known examples

$$\boxed{\dot{v}(t) + \Omega v(t) + \int_0^t d\tau\, \kappa(t-\tau) v(\tau) = f^+(t)}$$

a) Free diffusion: $\Omega = \gamma, \kappa(t) = 0$
or $\Omega = 0, \kappa(t) = \gamma\delta(t)$

$$\boxed{\dot{v} + \gamma v = f_s(t)}$$

b) Langevin oscillator: $\Omega = \gamma, \kappa(t) = \theta(t)\omega_0^2$
or $\Omega = 0,\ \kappa(t) = \gamma\delta(t) + \theta(t)\omega_0^2$

$$\boxed{\dot{v} + \gamma v + \omega_0^2 \int_0^t d\tau v(\tau) = f_s(t)}$$

Mori-Zwanzig model

$$\boxed{\dot{\kappa}_n(t) + \Omega_n \kappa_n(t) + \int_0^t d\tau\, \kappa_{n+1}(t-\tau)\kappa_n(\tau) = 0}$$

$$\hat{\kappa}_1(s) = \cfrac{\kappa_1(0)}{s + \Omega_1 + \cfrac{\kappa_2(0)}{s + \Omega_2 + \ldots \cfrac{\kappa_M(0)}{s + \Omega_M}}}.$$

Continued fraction

$$\boxed{\hat{c}_{vv}(s) = \frac{c_{vv}(0)}{s + \Omega + \hat{\kappa}_1(s)}}$$

☛ Model with M+1 poles

c_{vv}(t) is multi-exponential

Example with two poles

B.J. Berne, J.P. Boon, and S.A. Rice. *J. Chem. Phys.*, 45:1086–1096, 1966.

$$\Omega = 0,\ \Omega_1 \equiv \eta \qquad \kappa_n(t) = 0 \quad \text{pour} \quad n \geq 2$$

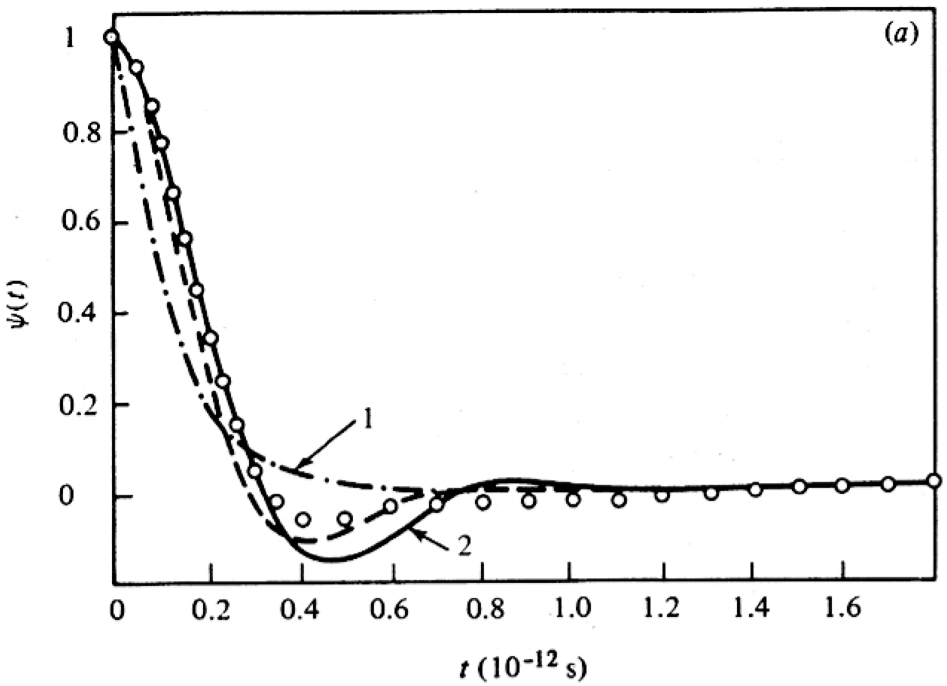
$$\hat{c}_{vv}(s) = \frac{c_{vv}(0)}{s + \frac{\kappa_1(0)}{s+\eta}} = \frac{k_B T}{M} \frac{s + \eta}{s(s+\eta) + \omega_0^2}.$$

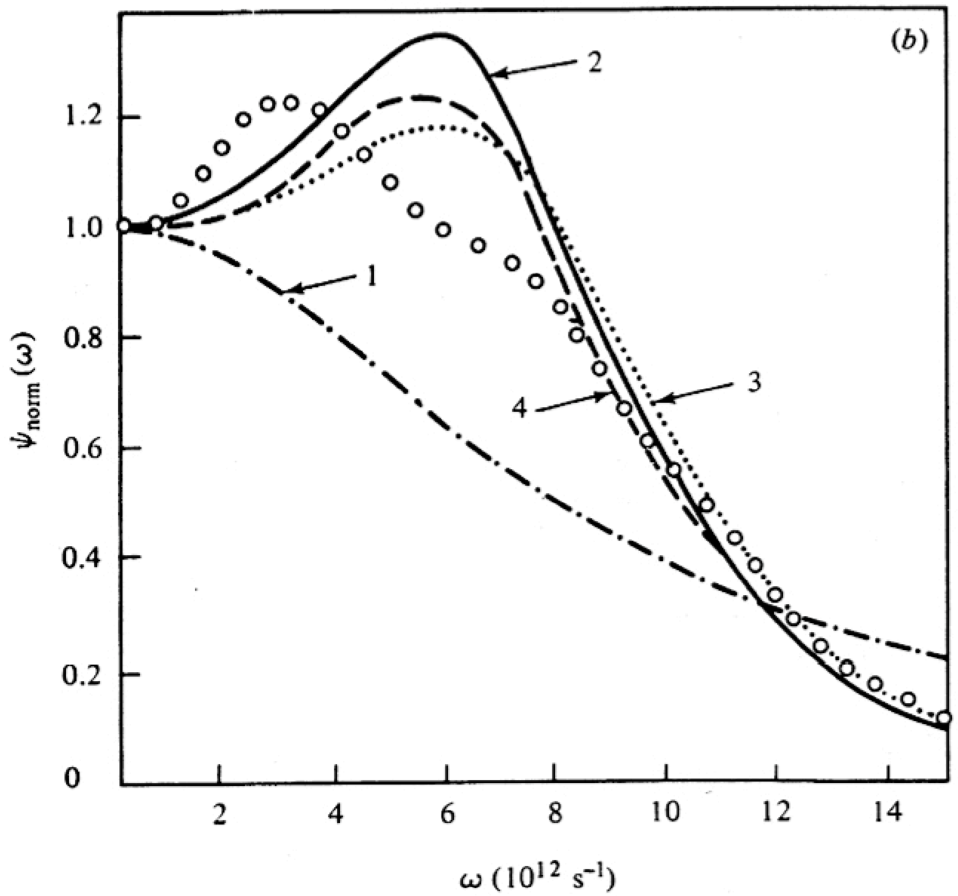
$$\omega_0 = +\sqrt{\kappa_1(0)} \qquad \kappa_1(0) = \frac{\langle \dot{v}^2 \rangle}{\langle v^2 \rangle} = \frac{\langle \delta F^2 \rangle}{M k_B T}$$

$$\boxed{c_{vv}(t) = \frac{k_B T}{M} \exp\left(-\frac{\eta t}{2}\right) \left\{ \cos(\tilde{\omega}_0 t) + \frac{\eta}{2\tilde{\omega}_0} \sin(\tilde{\omega}_0 t) \right\}}$$

$$\tilde{\omega}_0 = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\eta^2}{4}}.$$

$\psi(t)$ $\qquad$ $g(\omega)$





$$\boxed{D = \frac{k_B T \eta}{M\omega_0^2}}$$

$$\omega_0 = +\sqrt{\kappa_1(0)}$$

$$\kappa_1(0) = \frac{\langle \dot{v}^2 \rangle}{\langle v^2 \rangle} = \frac{\langle \delta F^2 \rangle}{M k_B T}$$

References

[1] R. Zwanzig. *Nonequilibrium statistical mechanics*. Oxford University Press, 2001.

[2] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper's Chemistry Series. Harper Collins Publishers, 1976.

[3] J.P. Boon and S. Yip. *Molecular Hydrodynamics*. McGraw Hill, 1980.

[4] N.G. van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. North Holland, Amsterdam, revised edition, 1992.